

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



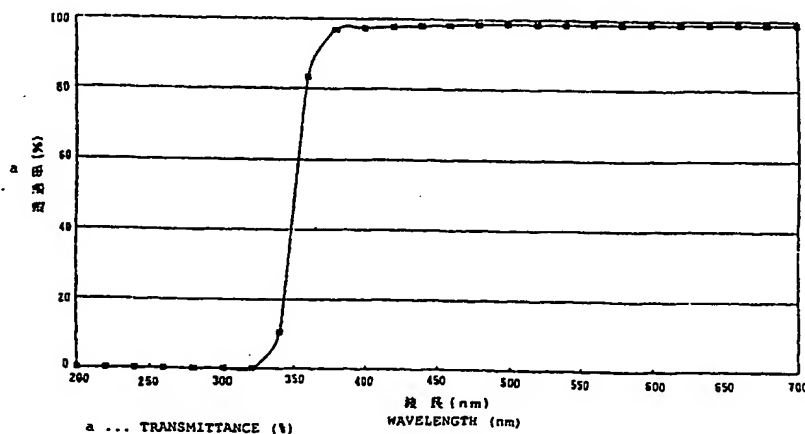
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | | |
|--|--|--|---------------------------|
| (51) 国際特許分類6 C01G 23/053 | | A1 | (11) 国際公開番号 WO00/10921 |
| | | (43) 国際公開日 2000年3月2日(02.03.00) | |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP99/02712 | | (81) 指定国 CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) | |
| (22) 国際出願日 1999年5月24日(24.05.99) | | 添付公開書類 国際調査報告書 | |
| (30) 優先権データ 特願平10/233011 1998年8月19日(19.08.98) JP 60/135,140 1999年5月20日(20.05.99) US | | | |
| (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒105-8518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo, (JP) | | | |
| (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 大森将弘(OHMORI, Masahiro)[JP/JP] 田村克俊(TAMURA, Katsutoshi)[JP/JP] 〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和電工株式会社 総合研究所内 Chiba, (JP) | | | |
| (74) 代理人 弁理士 内田幸男(UCHIDA, Yukio) 〒105-0014 東京都港区芝二丁目5番10号 サニーポート芝1005 内田特許事務所 Tokyo, (JP) | | | |

Title: FINELY PARTICULATE TITANIUM-CONTAINING SUBSTANCE, COATING FLUID CONTAINING THE SAME, PROCESSES FOR PRODUCING THESE, AND MOLDED ARTICLE HAVING THIN FILM COMPRISING THE SUBSTANCE

(54)発明の名称 微細なチタン含有物質、それを含むコーティング液、それらの製造方法、およびその薄膜を有する成形品



(57) Abstract

A finely particulate titanium-containing substance characterized in that an aqueous solution containing the substance in a concentration of 0.1 to 6.5 mol/l in terms of titanium amount and heated to the boiling point has a light transmittance of 85 % or higher at a wavelength of 450 to 700 nm when the solution has a thickness of 10 nm. The substance generally has an average particle diameter of 0.8 to 50 nm, and gives a thin film having high photocatalytic activity and transparency. The finely particulate substance is obtained by hydrolyzing titanium tetrachloride in an aqueous solution in the presence of a carboxylic acid.

チタンとして濃度0.1～6.5モル／リットルにて該チタン含有物質を含有する水性溶液を沸点まで昇温した際、波長450～700nmにて厚さ10mmにおける該水性溶液の光透過率が85%以上であることを特徴とする微細なチタン含有物質。このチタン含有物質は、通常、平均粒子径0.8～50nmを有し、その薄膜は、高い光触媒活性と透明性を有している。この微細なチタン含有物質は、カルボン酸の存在下に四塩化チタンを水性溶液中で加水分解することにより得られる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

| | | | | | | | |
|----|--------------|----|---------|----|----------------|----|------------|
| AE | アラブ首長国連邦 | DM | ドミニカ | KZ | カザフスタン | RU | ロシア |
| AL | アルバニア | EE | エストニア | LC | セントルシア | SD | スーダン |
| AM | アルメニア | ES | スペイン | LI | リヒテンシュタイン | SE | スウェーデン |
| AT | オーストリア | FI | フィンランド | LK | スリ・ランカ | SG | シンガポール |
| AU | オーストラリア | FR | フランス | LR | リベリア | SI | スロヴェニア |
| AZ | アゼルバイジャン | GA | ガボン | LS | レソト | SK | スロヴァキア |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GB | 英国 | LT | リトアニア | SL | シエラ・レオネ |
| BB | バルバドス | GD | グレナダ | LU | ルクセンブルグ | SN | セネガル |
| BE | ベルギー | GE | グルジア | LV | ラトヴィア | SZ | スワジランド |
| BF | ブルキナ・ファソ | GH | ガーナ | MA | モロッコ | TD | チャード |
| BG | ブルガリア | GM | ガンビア | MC | モナコ | TG | トーゴ |
| BJ | ベナン | GN | ギニア | MD | モルドヴァ | TJ | タジキスタン |
| BR | ブラジル | GW | ギニア・ビサオ | MG | マダガスカル | TZ | タンザニア |
| BY | ベラルーシ | GR | ギリシャ | MK | マケドニア旧ユーゴスラヴィア | TM | トルクメニスタン |
| CA | カナダ | HR | クロアチア | | 共和国 | TR | トルコ |
| CC | 中央アフリカ | HU | ハンガリー | ML | マリ | TT | トリニダード・トバゴ |
| CD | コンゴ | ID | インドネシア | MN | モンゴル | UA | ウクライナ |
| CH | スイス | IE | アイルランド | MR | モーリタニア | UG | ウガンダ |
| CI | コートジボワール | IL | イスラエル | MW | マラウイ | US | 米国 |
| CM | カメルーン | IN | インド | MX | メキシコ | UZ | ウズベキスタン |
| CN | 中国 | IS | アイスランド | NE | ニジェール | VN | ヴェトナム |
| CR | コスタ・リカ | IT | イタリア | NL | オランダ | YU | ユーゴスラビア |
| CU | キューバ | JP | 日本 | NO | ノルウェー | ZA | 南アフリカ共和国 |
| CY | キプロス | KE | ケニア | NZ | ニュージーランド | ZW | ジンバブエ |
| CZ | チェッコ | KG | キルギスタン | PL | ポーランド | | |
| DE | ドイツ | KP | 北朝鮮 | PT | ポルトガル | | |
| DK | デンマーク | KR | 韓国 | RO | ルーマニア | | |

明細書

微細なチタン含有物質、それを含むコーティング液、それらの製造方法、およびその薄膜を有する成形品

技術分野

本発明は、微小な平均粒子径を有するチタン含有物質、それを含む水性コーティング液、およびそれらの製造方法、ならびに該チタン含有物質の薄膜を有する成形品に関する。

本発明の微細なチタン含有物質、およびそれを含む水性コーティング液は、セラミックス、合成樹脂などの基材の上に薄膜を形成するのに好適であって、そのように形成された薄膜は透明性に優れ、光触媒作用、基材との密着性および紫外線吸収機能が良好である。

背景技術

四塩化チタン水溶液またはチタンアルコキシドなどを加水分解して酸化チタンを生成させることはよく知られ、その場合加水分解によって酸化チタンゾルが生成する。

酸化チタンの薄膜は光触媒作用を有することが知られている。最近、その特性を利用した多くの技術が提案されている。一例として、酸化チタンゾルを照明器具、例えば蛍光灯のガラス管やそのカバーに塗布して薄膜を形成し、該ガラス管やカバーに油煙などの有機物が付着した場合、その薄膜の光触媒作用により付着物を分解して、ガラス管やカバーの汚れを除去ないし防止する技術が提案されている。

酸化チタン薄膜をガラス、プラスチック、その他の基材上に形成して光触媒として利用する場合、その薄膜が高い触媒活性をもつことは当然要求されるが、薄膜が高い透明性をもつことも望まれる。

発明の開示

本発明の主目的は、高い触媒活性を維持しつつ、改善された透明性を有する薄膜を形成することができる微細なチタン含有物質を提供することにある。

本発明者らは、四塩化チタンを加水分解して酸化チタンを製造する方法について検討を重ねたところ、カルボン酸の存在下で、四塩化チタンを水性溶液中で加水分解することにより、従来にない平均粒子径約0.8～50nmという微細な粒子を含むチタン含有物質の水性コーティング液（ゾル）が得られること、生成されるチタン含有物質の粒子は微細なため高い触媒活性を維持し、かつ従来にない透明性に優れた薄膜を形成することができることを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

かくして、本発明によれば、微小な平均粒径を有するチタン含有物質であって、チタンとして濃度0.1～6.5モル／リットルにて該チタン含有物質を含有する水性溶液を沸点まで昇温した際、波長450～700nmにて厚さ10mmにおける該水性溶液の光透過率が85%以上であることを特徴とする微細なチタン含有物質提供される。

さらに、本発明によれば、チタンとして濃度0.1～6.5モル／リットルにて微細に分散したチタン含有物質を含有する水性溶液からなるコーティング液であって、該水性溶液を沸点まで昇温した際、波長450～700nmにて該水性溶液の厚さ10mmにおける光透過率が85%以上であることを特徴とするチタン含有コーティング液が提供される。

さらに、本発明によれば、四塩化チタンを水性溶液中でカルボン酸の存在下に加水分解することを特徴とする、上記の微細なチタン含有物質の製造方法、または上記のチタン含有コーティング液の製造方法が提供される。

さらに、本発明によれば、成形品基材表面上に上記の微細なチタン含有物質からなる薄膜が形成されている成形品が提供される。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の微細なチタン含有物質の製造に用いられる加水分解反応槽の一例を示す概略断面図である。

図2は、実施例1において製造された微細なチタン含有物質を含む水性溶液の波長200～700 nmにおける透過率を示すグラフである。

図3は、実施例1において製造された微細なチタン含有物質を含む水性溶液から形成された薄膜の波長200～700 nmにおける透過率を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の微細なチタン含有物質は、四塩化チタンを水性溶液中でカルボン酸の存在下に加水分解することによって得ることができる。この加水分解によって生成する微細なチタン含有物質の化学組成ないし構造の詳細は不明であるが、単分散で非常に微細な粒子であって、四塩化チタンを水溶液中で加水分解することによって得られる従来の二酸化チタンとは明らかに相異している。本発明のチタン含有物質が微細に分散してなる水性溶液から形成される薄膜は、従来の二酸化チタンの薄膜と比較して、高い触媒活性を維持し、従来にない優れた透明性を有している。

本発明の微細なチタン含有物質を製造する方法は、四塩化チタンを水性溶液中で昇温下に加水分解するに際し、カルボン酸を共存せしめることを特徴としている。四塩化チタンを水溶性有機溶媒に投入して該有機溶媒中で加水分解することもできるが好ましい方法ではない。

加水分解に供する四塩化チタン水性溶液中の四塩化チタンの濃度が低過ぎると生産性が悪く、また濃度が高過ぎると反応が激しくなり、得られるチタン含有物質の粒子が微細になり難く、かつ分散性も悪くなるため、その濃度範囲はチタンとして0.1～6.5モル／リットルであることが好ましい。

カルボン酸は、水性媒体に溶解した形態で用いられるので、水溶性のものが好ましい。水溶性のカルボン酸を用いた場合に、できる限り少ない添加量で最大の添加効果が得られる。水溶性でないカルボン酸も使用可能であるが、その場合は、

低級または中級アルコールまたはケトンのような親水性有機溶媒に溶解したうえ、水中に添加すればよい。好ましい水溶性カルボン酸の具体例としては、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、コハク酸などが挙げられ、これらの中でも、クエン酸および酒石酸が特に好ましい。カルボン酸は、通常、単一で用いられるが、二以上を組み合わせ用いることもできる。

カルボン酸の好ましい添加量は、通常、チタン原子1モルに対して、0.01モル～10モル、好ましくは0.01モル～5モルの範囲である。また、水性溶液中のカルボン酸の好ましい濃度は0.1～10モル/リットルである。カルボン酸の添加量が過小であると、加水分解反応進行とともに白濁したゾルとなり易く、一方、添加量が過大であると、逆に加水分解反応進行とともにカルボン酸の塩として沈澱し始めるので好ましくない。

加水分解するに先立って、あらかじめ所定量のカルボン酸を溶媒に添加して十分に溶解させてから四塩化チタンを投入することが好ましい。

四塩化チタン水溶液を昇温下に保持することによって四塩化チタンは加水分解される。保持温度は50℃以上、四塩化チタン水溶液の沸点までの範囲が好ましい。50℃未満では加水分解反応に長時間を要する。加水分解は上記の温度に昇温し、10分から12時間程度保持することによって行われる。この保持時間は加水分解の温度が高温側にある程短くてよい。

四塩化チタンを昇温下に加水分解せしめる手法としては、四塩化チタンの水溶液を反応槽中で所定の温度に加熱する方法、および、反応槽中の水を予め加熱しておき、これに四塩化チタンを添加し、所定の温度に調整する方法のいずれを採ることもできる。

四塩化チタンの加水分解により発生する塩化水素は、系外に逸出しないようにすることが好ましい。完全に逸出が防止されていなくても抑制されていればよい。また、その方法も抑制可能であれば特に限定されることはなく、例えば加圧する方法を採ることができる。しかしながら、最も容易にして効果的な発生塩化水素の抑制方法は、還流冷却器を設けた反応槽を用いて加水分解を行う方法である。この好ましい装置の一例を図1に示す。図1に示す装置では、四塩化チタンの水溶液2を収容した反応槽1には、還流冷却器3、攪拌機4、温度計5、およ

び反応槽を加熱するための装置 6 が設けられている。加水分解反応によって塩化水素の蒸気が発生するが、その大部分は水と共に還流冷却器 3 により凝縮し、反応槽 1 に戻されるので反応槽 1 から外に塩化水素が逸出することは殆どない。

加水分解して得られる水性ゾルを乾燥すれば、生成した微細なチタン含有物質を乾粉として取り出せるが、超微粒子のため凝集が激しく、微細な粒子として得ることが難しく、本発明の優れた効果を奏することが困難となるので現実的ではない。

水性ゾルとして使用する場合、加水分解反応後、必要に応じて脱塩素処理を施すこともできる。脱塩素処理を施すことによって、成膜した時に高い光触媒能を有し、かつ、透明性が高い薄膜が得易くなる。脱塩素処理は一般の公知手段で行えばよく、例えば電気透析、イオン交換樹脂、電気分解などの手段が採用可能である。脱塩素の程度はゾルの pH を目安にすればよく、塩素イオン濃度が 50 ~ 10,000 ppm の場合、pH は約 0.5 ~ 5、塩素イオン濃度が好ましい範囲である 100 ~ 4,000 ppm の場合、pH は約 4 ~ 1 である。

微細なチタン含有物質が分散した水性ゾルに有機溶媒を加えることによって、チタン含有物質を水と有機溶媒とからなる混合媒体中に分散させることもできる。

微細なチタン含有物質が分散してなる水性溶液から薄膜を形成する場合、加水分解反応で生成した水性溶液を乾燥工程を経ずに脱塩素して得られる水性ゾルをそのまま薄膜形成用コーティング液として用いることが好ましい。この水性ゾルからいったん粉末を製造し、これを水に再分散し、ゾルにして用いることは好ましい方法ではない。加水分解生成物の粒子は表面活性が高く、微粒子になればなるほど活性度が上昇するため水への分散は非常に困難になる、すなわち、凝集体となってしまう、これから形成された薄膜は透明性に劣り、光触媒作用も低下するからである。

加水分解により得られた水性溶液またはそれから得られる水性ゾルには、所望により、凝集を防ぐため安定化剤を添加することができる。安定化剤としては、例えば、従来から常用される非イオン界面活性剤などの各種界面活性剤が用いられる。安定化剤の添加量は、水性溶液または水性ゾルの重量に基づき 0.1 ~ 1 重量%であることが好ましい。

本発明の微細なチタン含有物質ないしコーティング液の製造方法においては、四塩化チタン水溶液の加水分解時に発生する塩化水素の逸出を抑制すること、凝集を防ぐ安定化剤を添加すること、さらには、乾燥工程を経ずにそのまま脱塩素してゾルにすることによって、成膜した時に高い光触媒能を有し、かつ、透明性も高い薄膜を容易に得ることができる。

本発明の製造方法で得られる微細な平均粒径を有するチタン含有物質の微細粒子については、その化学組成および構造が十分に同定されてはいない。しかしながら、このチタン含有物質の粒子が、四塩化チタンを常法によって加水分解して得られる従来の酸化チタンゾル粒子と相異なることは、分析結果およびその特性からみて明白である。

本発明の方法により得られる微細なチタン含有物質粒子の平均粒子径 d_{50} は、通常、 $0.0008 \sim 0.050 \mu\text{m}$ ($0.8 \sim 50 \text{ nm}$)、好ましくは $0.0008 \sim 0.015 \mu\text{m}$ ($0.8 \sim 15 \text{ nm}$)である。ここで、平均粒子径 d_{50} とは、粒子の積載分布曲線の50%に対応する粒子径を意味する。

本発明のチタン含有物質の水性ゾルまたはコーティング液は、従来の酸化チタン水性ゾルとは異なり、常温において白濁状態のものでないばかりか、沸点まで加熱しても無色透明の状態を保持している。 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 角で高さ 45 mm の石英セルに入れて測定した際、すなわち、厚さ 10 mm にて波長 $450 \sim 700 \text{ nm}$ において測定した際、その光透過率は85%以上、好ましくは95%以上である。

チタン含有物質の水性ゾル中のチタン含有物質の量は、チタン濃度として $0.1 \sim 6.5$ モル/リットル、好ましくは $0.1 \sim 4$ モル/リットルである。また、チタン含有物質の濃度としては $1 \sim 30$ 重量%である。この濃度が低すぎると薄膜形成の際水性ゾルの塗布工程に時間がかかるなどの問題が生じ、成膜コストが増大する。逆に、濃度が高すぎると粒子が凝集し、ゾルが不安定になる。また、チタン濃度として 6.5 モル/リットルを超えるものは製造困難である。

成膜性を向上させるために、本発明の製造方法により得られるチタン含有物質の水性ゾルまたはコーティング液には、必要に応じて水溶性高分子を添加することができる。チタン含有物質の水性溶液またはコーティング液に添加される水溶

性高分子の好ましい具体例としては、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、ニトロセルロースなどが挙げられる。水溶性高分子は完全に水性ゾルに溶解することが必要である。光触媒性をもたせることを考慮して、水性ゾル中に添加する水溶性高分子の量は10重量%以下が望ましい。また、水溶性高分子を添加する時期は脱塩素処理終了後が好ましいが、脱塩素処理の前でも何ら差し支えない。

以上はバッチ式加水分解反応について説明したが、反応槽を連続槽に構成して、四塩化チタンを投入口から連続的に添加しながら、投入口の反対側の排出口から反応液を取り出し、引き続き脱塩素処理するような連続方式も採用可能である。

チタン含有物質の水性ゾルまたはコーティング液は、各種の材料、成形体などの基材表面に塗布し、薄膜を形成することができ、基材の種類は格別限定されない。基材の具体例としては、セラミックス、金属、プラスチック、木材、紙などが挙げられる。アルミナ、ジルコニアなどからなる触媒担体を基材とし、これに薄膜を形成して、薄膜状の担持触媒として使用することもできる。また、蛍光灯などの照明器具のガラスやそのプラスチックカバーなどを基材として、これに薄膜を形成すれば、油煙などの付着有機物を分解することができ、ガラスやカバーの汚れを防止するのに有効である。また、建築用ガラスや壁材に薄膜を形成すれば同様に汚れを防止することが可能になる。

本発明のチタン含有物質の水性ゾルまたはコーティング液を基材に塗布して成膜するには、基材をゾル中に浸漬する方法、基材にゾルをスプレーする方法、ゾルを刷毛で基材に塗布する方法などが採用される。水性ゾルの塗布量は液状の厚さにして0.01～0.2mmが適当である。塗布後乾燥して溶媒を除去すれば目的とする薄膜が得られ、このままでも触媒などの用途に供することができる。

基材が金属やセラミックス、例えばガラスなどの耐熱性材料からなる場合は、薄膜を形成後焼成することができ、これによって薄膜は一層強く基材に密着し、薄膜の硬度も高くなる。この焼成温度は200℃以上が好ましい。焼成温度の上限には特に制限はなく、基材の耐熱性に応じて定めればよいが、あまり温度を高くしても薄膜の硬度や基材との密着性は増さないので800℃位までが適当である。

焼成の雰囲気は特に制限されず、大気中でよい。焼成時間は特に制限はなく、例えば1～60分の範囲で行えばよい。焼成によって得られる薄膜の厚さは、前記の塗布量の場合0.02～1.0 μm 位である。

以下、実施例について本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

蒸留水300 gを図1に示す還流冷却器付きの反応槽に装入し、攪拌速度を約200 rpmに保ちながら、38.4 gのクエン酸を溶解させ、ここに四塩化チタン(Ti含有量:16.3重量%、比重1.59、純度99.9%)水溶液63.4 gを添加した。添加終了後、この水溶液を加熱して100℃付近まで昇温し、この状態で60分間保持して完全に加水分解反応を終了した。冷却後、反応で生成した残留塩素を電気透析により、塩素濃度600 ppmまで取り除き、pH=2とした後、成膜用助剤として水溶性高分子であるポリビニルアルコールを濃度1.0重量%にしたチタン含有コーティング液を作成した。

このコーティング液を10 mm×10 mm×45 mmの石英セルを用い分光光度計(日本分光Ubest 300)で波長200 nm～700 nmの領域における透過スペクトルを測定した。測定結果を図2に示す。図2から明らかなように、可視光領域である380 nm～700 nmにおいては吸光度は低く、ほぼ完全に透明であり、450～700 nmにおいては、95%の光透過率である。

また、紫外光である380 nm以下の波長では酸化チタンの場合にみられる特有の紫外線の吸収が認められた。さらに、粒度分布測定器(大塚電子DLS-7000)により粒度分布を測定し、その結果、平均粒子径 $d_{50}=2.56\text{ nm}$ であった。また、このチタン含有物質を含むコーティング液は、非常に安定であり、1週間以上経過しても生成した微粒子の沈降は認められなかった。前記粒子を60℃の真空乾燥器を用いて取り出し、透過型電子顕微鏡で電子線回折を行ったが、化合物として同定することはできなかった。乾燥品は、X線回折的には無定形で、400℃焼成品にはルチル型の酸化チタンのピークがみられた。

さらに、前記コーティング液をスピンコーターを用いてガラス基板に均一に塗布して、100℃乾燥器で乾燥し透明な薄膜を得た。この薄膜付きガラス基板の

波長200 nm～700 nmの領域における透過スペクトルを図3に示す。図3より明らかなように、薄膜は、可視部では97%以上の透過率を示し、ほぼ完全に透明であった。さらに、紫外部において酸化チタン特有のものに似た吸収が認められた。

光触媒能を測定するため、この透明薄膜上に有機色素を含有する赤インクを均一に塗布し、これに紫外線照射ランプ（ブラックライト）を1時間照射して、退色試験を行った。退色は、退色前後の赤色の中心波長である550 nmにおける吸収率（%）を比較することで検討した。結果を表1に示す。表1から明らかなように赤色の退色が認められ、紫外線吸収による光触媒能が確認された。

実施例2

実施例1において、クエン酸の添加量を153.6 gとした以外は実施例1と同様にしてチタン含有コーティング液（チタン含有物質の水性ゾル）を作成した。このゾル状水性液の透過スペクトルを測定したところ、可視光域においては吸光度は低くほぼ完全に透明であった。また、紫外部においては酸化チタンに似た吸収が認められた。また、粒度分布を測定したところ、平均粒子径 d_{50} は4.14 nmであった。

さらに、前記ゾル状液をスピンコーターを用いてガラス基板に均一に塗布して、100℃乾燥器で乾燥し透明薄膜を得た。さらに、電気炉中で空気雰囲気下に400℃で30分間焼成して、ガラス基板に密着させた。この薄膜付きガラス基板の透過スペクトルを測定したところ、可視部では95%以上の透過率を示しほぼ完全に透明であった。また、紫外部において酸化チタン特有のものに似た吸収が認められた。

このチタン含有物質の光触媒能を測定するために、実施例1と同様にして赤インクの退色試験を実施した。結果を表1に示す。表1から明らかなように赤色の退色が認められ、光触媒能を有することが確認された。

実施例3

実施例1において、クエン酸の代わりに酒石酸60 gを添加した他は実施例1と同様にチタン含有コーティング液（チタン含有物質の水性ゾル）を作成した。ゾルの吸光度は実施例1と同様であった。平均粒子径 d_{50} は3.5 nmであっ

た。

さらに、前記ゾル状液を用いてガラス基板上に成膜した。薄膜を200℃空气中で乾燥し、基板に密着させた。この薄膜付きガラス基板の透過スペクトルは実施例1と同様であった。実施例1と同様に光触媒能試験（赤インクの退色試験）を行った結果を表1に示す。

実施例 4

実施例1において作成した透明ゾルを塗装鋼板に塗布して400℃×15分焼結させ、酸化チタン透明膜を形成させた。この塗膜の鉛筆硬度は5H、ゴバン目剥離試験結果は90/100であった。

実施例 5

四塩化チタン水溶液中の四塩化チタンの濃度をチタン換算として0.25モル/リットルとし、また、クエン酸添加比率を0.01、1.0および10（クエン酸濃度/チタン換算濃度比、モル比）として3種のチタン含有物質を作成した。他の条件、操作は実施例1と同じであった。得られた3種のチタン含有物質の平均粒子径 d_{50} は、それぞれ1.10nm、4.4nmおよび12.5nmであった。

比較例 1

実施例1において、クエン酸を添加しなかったこと以外は実施例1と同様の操作を行った。四塩化チタン添加後約5分間は透明な状態であったが、液温度が約60℃以上になるにつれて徐々に白濁し始め、約90℃以上ではほぼ白色液となった。粒度分布を測定したところ粒子の平均粒子径 d_{50} は65nmであった。実施例1と同様に光触媒能試験（赤インクの退色試験）を試みたが、膜が白濁したため測定不能であった。

比較例 2

粒子径が7nmであるアナターゼ型酸化チタン粒子を用い、酸化チタン濃度を2重量%となるように水に超音波分散器を用いて分散させた。この際、解膠剤として塩酸を添加してpH1とし、酸化チタンゾルとした。粒度分布を測定したところ粒子の平均粒子径 d_{50} は35nmであったが、ゾルは白色を呈していた。実施例1と同様に光触媒能試験（赤インクの退色試験）を行った結果を表1に示

す。

表 1

赤インク退色試験結果 (550 nmでの透過率変化)

| | 照射前透過率 (%) | 照射後透過率 (%) |
|-------|--------------|------------|
| 実施例 1 | 15 | 85 |
| 実施例 2 | 21 | 86 |
| 実施例 3 | 12 | 84 |
| 比較例 1 | 膜が白濁したため測定不可 | |
| 比較例 2 | 15 | 80 |

産業上の利用可能性

本発明に従って、カルボン酸の存在下で、四塩化チタンを水性溶液中で加水分解することにより、従来にない2～5 nmと微細な粒子を含むチタン含有物質またはチタン含有コーティング液（ゾル）を造ることができる。生成される粒子は、微細なため良好な触媒活性を維持し、従来にない透明性に優れた、すなわち、沸点まで加熱しても、波長450～700 nmにて厚さ10 mmにおける光透過率が85%以上のものである。

本発明により得られる水性ゾルが可視光に対して高度に透明であること、また、このゾルを用いて製造される薄膜が高い光触媒能を示しかつ透明性も高いことは、粒子が可視光に対し光散乱・吸収を起こさないほど非常に微細な粒子であること、さらに分散状態における粒子が凝集がなく、限りなく1次粒子として存在していることに基づいている。

本発明のチタン含有物質またはチタン含有コーティング液（ゾル）は、高い光触媒効果および紫外線吸収機能も有しているため、透明性の高い光触媒効果材料および紫外線遮断保護材料としても有用である。

本発明のチタン含有物質またはチタン含有コーティング液（ゾル）は、セラミックス、金属、プラスチック、木材、紙など各種の材料、成形体などの基材の表

面に塗布して、上記の特性を有する薄膜を形成するための材料として用いられる。アルミナ、ジルコニアなどからなる触媒担体を基材とし、これに薄膜を形成して、薄膜状の担持触媒として使用することもできる。また、蛍光ランプなどの照明器具のガラスやそのプラスチックカバーなどを基材として、これに薄膜を形成すれば、透明で、かつ光触媒作用を有する薄膜となるので、光を遮断することなく油煙などの有機物を分解することができ、ガラスやカバーの汚れを防止するのに有効である。また、建築用ガラスや壁材に薄膜を形成すれば同様に汚れを防止することが可能になるので、高層ビルなどの窓材や壁材の清掃作業を必要としなくなるためビル管理コスト削減に役立つ。

請求の範囲

1. 微小な平均粒子径を有するチタン含有物質であって、チタンとして濃度0.1～6.5モル／リットルにて該チタン含有物質を含有する水性溶液を沸点まで昇温した際、波長450～700nmにて厚さ10mmにおける該水性溶液の光透過率が85%以上であることを特徴とする微細なチタン含有物質。
2. 平均粒子径が0.8～50nmの範囲である請求項1記載の微細なチタン含有物質。
3. チタンとして濃度0.1～6.5モル／リットルにて水性溶液中に分散された状態にある請求項1または請求項2に記載の微細なチタン含有物質。
4. 四塩化チタンを水性溶液中でカルボン酸の存在下に加水分解することを特徴とする、請求項1～請求項3のいずれかに記載の微細なチタン含有物質を製造する方法。
5. カルボン酸の量が、チタン原子1モルに対して0.01～10モルの範囲であり、かつ、水性溶液に対して0.01～10モル／リットルの範囲である請求項4に記載の微細なチタン含有物質を製造する方法。
6. 四塩化チタン含有水性溶液を50℃以上、該溶液の沸点以下の昇温下に加水分解する請求項4または請求項5に記載の微細なチタン含有物質を製造する方法。
7. 加水分解により発生した塩化水素を系外に逸出しないように抑制しながら加水分解反応を進める請求項4～請求項6のいずれかに記載の微細なチタン含有物質を製造する方法。
8. 加水分解を行った後、さらに、得られた水性溶液の脱塩素処理を行う請求項4～請求項7のいずれかに記載の微細なチタン含有物質を製造する方法。
9. チタンとして濃度0.1～6.5モル／リットルにて微細に分散したチタン含有物質を含有する水性溶液からなるコーティング液であって、該水性溶液を沸点まで昇温した際、波長450～700nmにて該水性溶液の厚さ10mmにおける光透過率が85%以上であることを特徴とするチタン含有コーティング液。
10. チタン含有物質の平均粒子径が0.8～50nmの範囲である請求項9

に記載のチタン含有コーティング液。

11. 10重量%以下の水溶性高分子を含有する請求項9または請求項10に記載のチタン含有コーティング液。

12. 四塩化チタンを水性溶液中でカルボン酸の存在下に加水分解することを特徴とする、請求項9～請求項11のいずれかに記載のチタン含有コーティング液の製造方法。

13. カルボン酸の量が、チタン原子1モルに対して0.01～10モルの範囲であり、かつ、水性溶液に対して0.01～10モル/リットルの範囲である請求項12に記載のチタン含有コーティング液の製造方法。

14. 四塩化チタン含有水性溶液を50°C以上、該溶液の沸点以下の昇温下に加水分解する請求項12または請求項13に記載のチタン含有コーティング液の製造方法。

15. 加水分解により発生した塩化水素を系外に逸出しないように抑制しながら加水分解反応を進める請求項12～請求項14のいずれかに記載のチタン含有コーティング液の製造方法。

16. 加水分解を行った後、さらに、得られた水性溶液の脱塩素処理を行う請求項12～請求項15のいずれかに記載のチタン含有コーティング液の製造方法。

17. 成形品基材表面上に請求項1～請求項3のいずれかに記載の微細なチタン含有物質からなる薄膜が形成されている成形品。

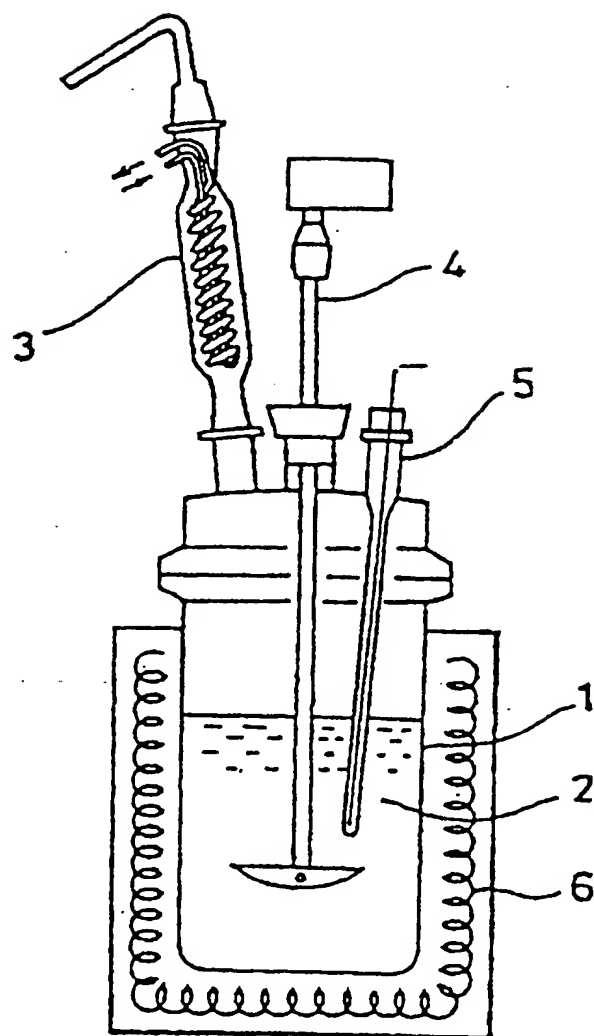


FIG. 1

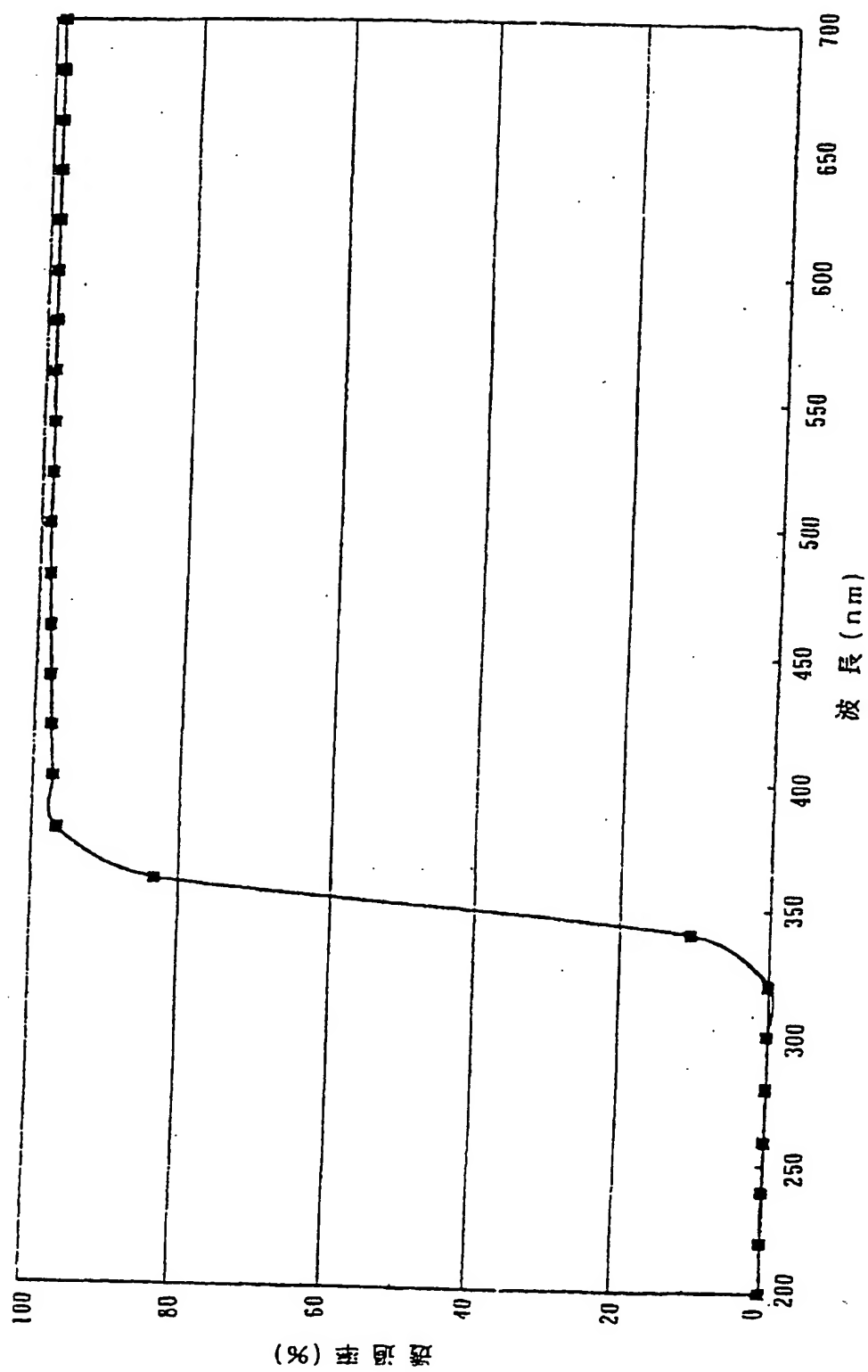


FIG. 2

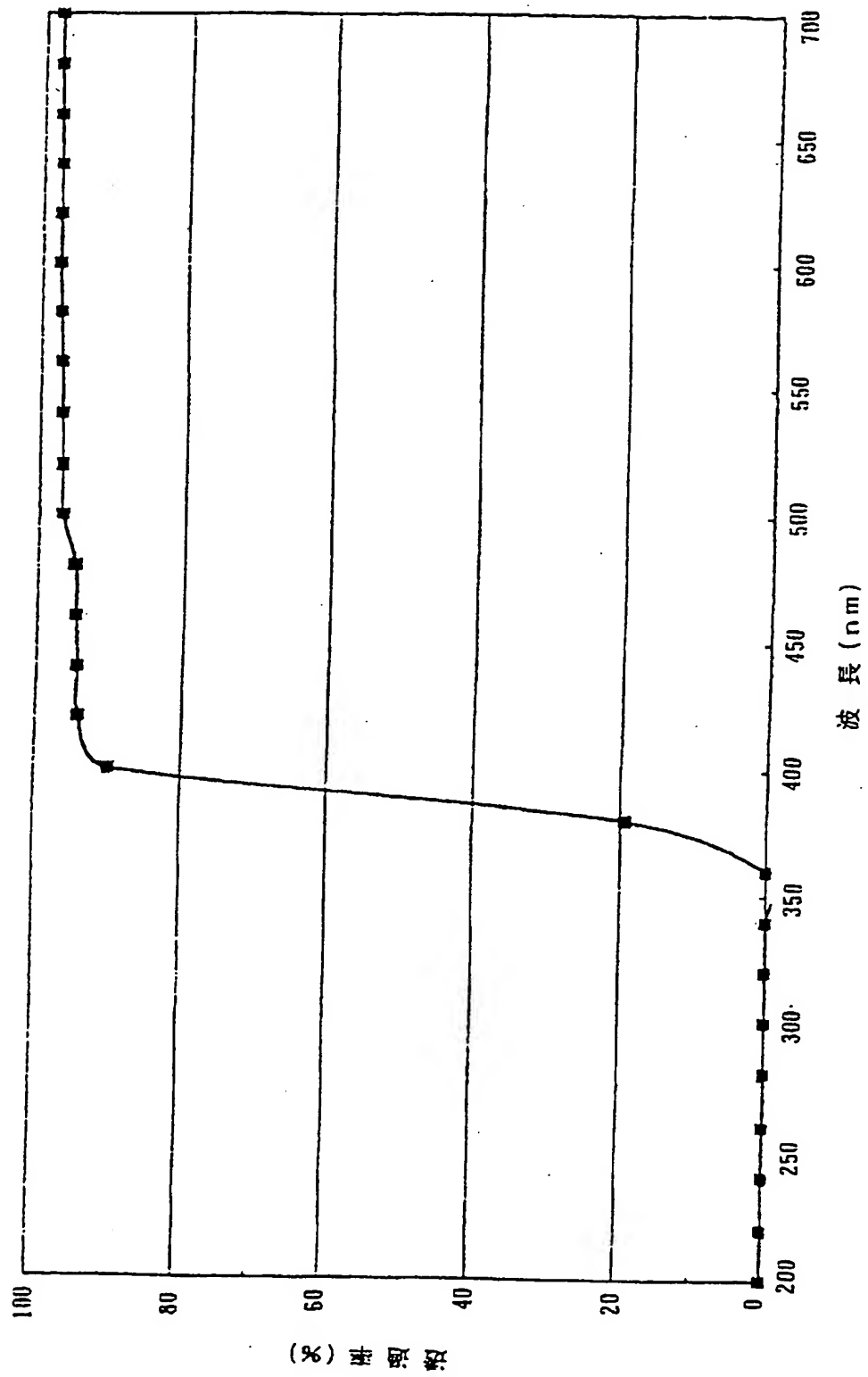


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02712

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C01G23/053

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ C01G23/053, C01G23/04Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | JP, 61-283629, A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 13 December, 1986 (13. 12. 86), Claims ; page 2, lower right column, line 11 to page 3, lower right column, line 14 ; Examples (Family: none) | 1-17 |
| A | JP, 02-022127, A (Rhone Poulenc Chimie), 25 January, 1990 (25. 01. 90), Claims ; page 3, upper right column, line 4 to lower right column, line 13 ; Examples & EP, 335773, B & AU, 8932249, A & NO, 8901282, A & DK, 8901508, A & PT, 90151, A & BR, 8901429, A & FI, 8901510, A & ZA, 8902285, A & CN, 1038073, A & US, 5149519, A & DE, 68917766, E & ES, 2063151, T | 1-8 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

| | |
|--|--|
| * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family |
|--|--|

Date of the actual completion of the international search
20 August, 1999 (20. 08. 99)Date of mailing of the international search report
31 August, 1999 (31. 08. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02712

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP, 02-196029, A (Sanyo Shikiso K.K.), 2 August, 1990 (02. 08. 90), Claims ; page 2, lower right column, line 4 to page 3, upper left column, line 15 ; Examples (Family: none) | 1-8 |
| A | JP, 09-067125, A (Showa Denko K.K.), 11 March, 1997 (11. 03. 97), Claims ; Examples (Family: none) | 1-8 |
| A | JP, 06-234525, A (Tioxide Specialties Ltd.), 23 August, 1994 (23. 08. 94), Claims ; Par. No. [0010] ; Examples & EP, 611039, A & FI, 9400600, A & US, 5456899, A & CN, 1092384, A | 1-8 |
| A | JP, 02-014820, A (Fuji Titanium Industry Co., Ltd.), 18 January, 1990 (18. 01. 90), Claims ; page 2, upper right column, line 5 to lower right column, line 19 ; Examples (Family: none) | 1-17 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁸ C01G23/053

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁸ C01G23/053, C01G23/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-1999年
日本国登録実用新案公報 1994-1999年
日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X | JP, 61-283629, A (日本触媒化学工業株式会社) 13. 12月. 1986 (13. 12. 86) 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第11行-第3頁右下欄第14行, 実施例 (ファミリーなし) | 1-17 |
| A | JP, 02-022127, A (ローヌ・レーン・シミ) 25. 1月. 1990 (25. 01. 90) 特許請求の範囲, 第3頁右上欄第4行-右下欄第13行, 実施例&EP, 335773, B&AU, 8 932249, A&NO, 8901282, A&DK, 8901508, A&PT, 90151, A&BR, 8901429, A&F I, 8901510, A&ZA, 8902285, A&CN1038073, A&US, 5149519, A&DE, 6891776 6, E&ES, 2063151, T | 1-8 |
| A | JP, 02-196029, A (山陽色素株式会社) 2. 8月. 1990 (02. 08. 90) 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第4行-第3頁左上欄第15行, 実施例 (ファミリーなし) | 1-8 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 08. 99

国際調査報告の発送日

31.08.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
大工原 大二

4 G 9343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

様式 PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

C (続き) . 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| | し) | |
| A | JP, 09-067125, A (昭和電工株式会社) 11. 3月. 1997 (11. 03. 97) 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし) | 1-8 |
| A | JP, 06-234525, A (ティオクサイト スペシャルティーズ リミテッド) 23. 8月. 1994 (23. 08. 94) 特許請求の範囲, 【0010】, 実施例&EP, 611039, A&FI, 9400600, A &US, 5456899, A&CN1092384, A | 1-8 |
| A | JP, 02-014820, A (富士チタン工業株式会社) 18. 1月. 1990 (18. 01. 90) 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第5行-右下欄第19行, 実施例 (ファミリーなし) | 1-17 |